

# 沉淀法制备纳米氟氧化镧及其乙烷氧化脱氢性能的研究

丁娟,翁维正\*,景孝廉,万惠霖\*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室,化学化工学院化学系,福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用添加与不添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法和机械研磨法等制备了系列三方和四方纳米  $\text{LaOF}$  催化剂,利用 XRD、XPS、SEM、BET 等实验技术对相关样品的物相、表面元素含量、颗粒度和比表面进行了表征,并对其乙烷氧化脱氢制乙烯性能进行了比较考察.结果表明,采用添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法可以得到粒径为 20 ~ 30 nm,分布较均匀的三方  $\text{LaOF}$ ,该催化剂在温度低于 500 °C 时即具有较佳的 ODHE 反应性能.

**关键词:** 纳米  $\text{LaOF}$ ;沉淀法; $\text{H}_2\text{O}_2$ ;乙烷;氧化脱氢;乙烯

**中图分类号:** O 643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2006)02-0221-05

氟氧化镧是重要的功能材料之一,主要用于荧光材料<sup>[1]</sup>、离子导体<sup>[2]</sup>和催化剂<sup>[3]</sup>等.根据用途的不同, $\text{LaOF}$ 的合成方法也各不相同,常用的合成方法主要有: $\text{LaF}_3$ 在高温(500 ~ 900 °C)下水解<sup>[4]</sup>、在高温(900 ~ 1 200 °C)下焙烧  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{LaF}_3$  的混合物<sup>[5]</sup>、在  $\text{N}_2$  或空气中焙烧  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{NH}_4\text{F}$  混合物<sup>[2]</sup>以及电沉积法<sup>[6]</sup>等,这些方法制备的  $\text{LaOF}$  的颗粒通常较大.采用溶胶-凝胶法<sup>[1]</sup>或机械研磨  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{LaF}_3$  或含氟有机物(如 PVDF)的混合物<sup>[7,8]</sup>可制备出纳米颗粒的  $\text{LaOF}$ .作为催化材料, $\text{LaOF}$  及其为基质的碱土氟化物调变体系是性能优良的甲烷氧化偶联(OCM)和乙烷氧化脱氢(ODHE)制乙烯反应催化剂<sup>[3]</sup>,但在常规尺寸的  $\text{LaOF}$  上,反应温度通常较高(> 600 °C),催化剂中的  $\text{F}^-$  容易流失,如何在维持催化剂性能不降低的前提下降低反应的温度对减少  $\text{F}^-$  的流失和实用催化剂的研制和开发都具有重要意义.先前的研究工作表明,将稀土氧化物基催化剂制成纳米颗粒后可显著改善其低温 ODHE 性能<sup>[9]</sup>.为了提高  $\text{LaOF}$  的低温反应性能,本文采用步骤相对简单的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备了系列三方、四方  $\text{LaOF}$  催化剂,在此基础上采用 XRD、XPS、SEM、BET 和催化剂性能评价等方法对相关样品的物相、表面元素含量、颗粒度、比表

面及其 ODHE 制乙烯性能进行了表征,并与机械研磨法制备的样品进行了比较.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

沉淀法制备  $\text{LaOF}$  的步骤如下:在快速搅拌下将 0.040 mol  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液(由  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$  制备)滴加到由 12.4 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A. R.,  $w(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 25\%$ ,上海振兴化工二厂)和 0.040 mol (或 0.064 mol)  $\text{NH}_4\text{F}$  (A. R., 96%,上海试剂三厂)组成的混合溶液中,反应 4 h 以上,沉淀物经滤洗、110 °C 干燥后于 650 °C 焙烧 3 h,所得样品即为普通  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的  $\text{LaOF}$ .添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法系在沉淀剂中添加了 82.4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (A. R.,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ,中国医药(集团)上海化学试剂有限公司),其余步骤与普通  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法相同.

机械研磨法制备  $\text{LaOF}$  的步骤如下:将  $\text{La}_2\text{O}_3$  (高纯试剂,中国医药(集团)上海化学试剂有限公司)与聚偏二氟乙烯(PVDF-761,阿托菲纳公司)按  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  物质的量之比为 1 : 1 (或 1 : 1.6)的比例混合后,置于 250 mL 氧化锆球磨罐中在球磨机(德国 Fritsch 公司生产的型号为“Pulversiette 6”)上研磨 12 h.球磨罐中放置直径分别为 20 mm 和 10 mm 的同质小球 2 个和 25 个,球磨机转速为 550 r/min,所得产物于 600 °C 下焙烧 2 h 后即得相应的  $\text{LaOF}$  样品.

### 1.2 催化剂性能评价

催化剂性能评价在微型石英管(i. d. = 5 mm)固

收稿日期:2005-08-08

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2005CB221408),国家自然科学基金(20433030,20021002,20423002)和福建省科技重大专项(2005HZ01-3)资助

作者简介:丁娟(1979-),女,硕士研究生.

\*通讯作者:wzweng@xmu.edu.cn;hlwan@xmu.edu.cn

定床反应器中进行,催化剂粉未经压片成型后筛选 40~60 目的颗粒备用. 催化剂用量为 0.050 mL (约 75 mg), 原料气组成为  $V(\text{C}_2\text{H}_6) \diamond V(\text{O}_2) = 2.0 \diamond 1.3$ , 总流速为 150 mL/min, 采用宇光智能程序控温仪(AI 708)控制反应温度, 反应气和尾气由装有 5A 分子筛填充柱(分离  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ )和 GDX-502/401 填充柱(分离  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ )的上海计算技术研究所 GC-950 型气相色谱仪检测, 以热导池为检测器, 实验数据系在指定温度下通入反应混合气 30 min 以后取样测定.

### 1.3 样品的表征

X 射线衍射(XRD)在荷兰 Panalytical 分析仪器公司生产的多晶粉末 X 射线衍射仪 Panalytical X Pert 上进行, 管电流:40 mA, 管电压:30 kV, 扫描区间为  $10 \sim 70^\circ$ , 扫描步长为  $0.016^\circ$  步, 每步时间为 10 s. 高温 XRD 实验在与 Panalytical X-pert 粉末 X 射线衍射仪相配套的高温附件装置上进行, 扫描区间为  $10 \sim 80^\circ$ , 扫描步长为  $0.016^\circ$  步, 每步时间为 25 s, 样品在空气中以  $10^\circ/\text{min}$  的速率升温至指定温度并恒温 30 min 后摄谱. 催化剂的 XPS 测试在 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 Scanning Esca Microprob 上进行, 仪器的激发源是单色化 Al K $\alpha$ , 斑束大小为  $100 \mu\text{m}$ , X 射线功率为 25 W, 通过能为 46.95 eV, 扫描次数为 80 次. 以表面污染碳 C1s(284.8 eV)作为内标校正其他元素的结合能, 由各元素特征峰的峰面积结合灵敏度因子求算催化剂表面各元素的含量. 样品的比表面积测定采用  $\text{N}_2$  吸附在 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 型自动吸附仪上于液氮温度下进行. 催化剂的形貌及粒径用德国里奥公司场发射扫描电子显微镜 LEO-1530 观测, 发射电压为 10 kV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的相结构

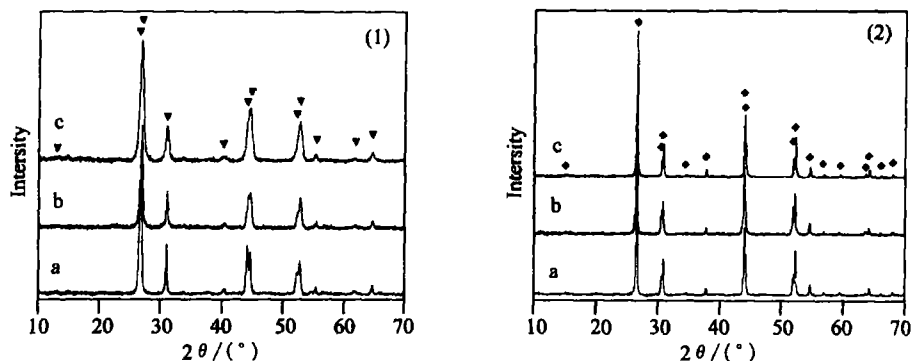


图1 不同方法制备的 LaOF 催化剂的 XRD 图

(1)  $n(\text{La}) \diamond n(\text{F}) = 1 \diamond 1$ ; (2)  $n(\text{La}) \diamond n(\text{F}) = 1.0 \diamond 1.6$ ; a) 机械研磨法; b)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法; c) 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法; (●) 三方 LaOF; (○) 四方 LaOF

Fig. 1 XRD patterns of the LaOF catalysts prepared by different methods

从 LaOF 的 XRD 图(图 1)可以看出, 当  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  的比例为  $1 \diamond 1$  时, 采用三种方法制得的 LaOF 均为三方晶相 ( $d = 6.76, 3.36, 3.31, 2.02, 1.73$ ; 对应 PDF 卡片为 06-0281), 但采用添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的 LaOF 的衍射峰半峰宽明显宽于其他两种方法制备的样品, 表明相应的 LaOF 样品颗粒较小. 图 1(2)为  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  的比例为  $1 \diamond 1.6$  时制备的样品的 XRD 图, 从图中可以看出, 该系列样品为四方 LaOF ( $d = 5.86, 3.35, 2.90, 2.06, 1.75$ ; 对应 PDF 卡片为 05-0470).

### 2.2 催化剂的表面组成和比表面积

从催化剂的 XPS(表 1)分析结果可以看出, 采用添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的沉淀法制备的三方 LaOF 表面  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{La}^{3+}$  含量最高,  $\text{F}^-$  含量较低, 而普通  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的四方 LaOF 表面  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{La}^{3+}$  含量较低,  $\text{F}^-$  含量最高. 由表 1 的 BET 数据看出, 采用添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的沉淀法制备的三方和四方 LaOF 比表面积最大, 分别为  $40.0$  和  $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 机械研磨法和普通  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{OH}$  沉淀法制备的三方或四方 LaOF 样品比表面积相近, 分别约为  $9$  和  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 对于同种方法制备的 LaOF 样品, 三方 LaOF 的比表面积较四方相大得多, 尤其是添加了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的沉淀法制备的三方 LaOF 其表面积 ( $40.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 比同种方法制备的四方 LaOF ( $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 高出 5 倍多, 其它两种方法制备出来的三方 LaOF 的比表面积也比相应的四方晶相大了 1 倍以上.

### 2.3 催化剂的形貌和颗粒尺寸

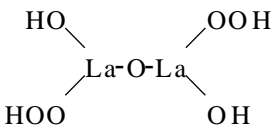
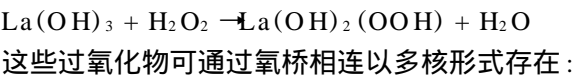
从样品的 SEM 照片(图 2)可以看出, 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的 LaOF 样品颗粒较小, 其中三方 LaOF 的粒径在  $20 \sim 30 \text{ nm}$  之间, 四方 LaOF 的粒径约为  $30 \sim 60 \text{ nm}$ ; 相比之下, 机械研磨法和普通  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的样品颗粒较

表 1 LaOF 催化剂的比表面积和 XPS 分析结果  
Tab.1 Surface area and XPS results of the LaOF catalysts

催化剂	比表面积	各元素的表面浓度/ C <sub>x</sub>			
	(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	La <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	C
LaOF(R) <sup>a</sup>	9.2	17.6	15.6	35.3	31.5
LaOF(T) <sup>a</sup>	4.5	16.8	23.6	27.0	32.6
LaOF(R) <sup>b</sup>	10.2	15.5	17.8	31.3	35.4
LaOF(T) <sup>b</sup>	4.0	15.1	24.1	27.1	33.7
LaOF(R) <sup>c</sup>	40.0	19.7	16.0	37.9	26.4
LaOF(T) <sup>c</sup>	7.6	17.2	23.2	29.6	30.0

$C_x = (A_x / S_x) / (A_i / S_i)$ ;  $A$  = 峰面积;  $S$  = 灵敏度因子; a) 机械研磨法; b)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法; c) 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法.

大,颗粒分布也较不均匀,三方和四方 LaOF 的粒径分别在 30 ~ 80 和 30 ~ 150 nm 之间,这些结果与相应样品的 XRD 测试结果(图 1)基本一致.添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的 LaOF 颗粒较小,其原因可能是因为在  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中加入氨水后生成  $\text{La}(\text{OH})_3$  胶状沉淀,当体系中存在  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, $\text{La}(\text{OH})_3$  可与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用生成过氧化物<sup>[10]</sup>,其反应式如下:



过氧化物的生成阻止了  $\text{La}(\text{OH})_3$  沉淀的团聚,有助

于在体系中同时存在  $\text{F}^-$  时生成颗粒更小的纳米 LaOF.

2.4 催化剂的 ODHE 性能评价

表 2 列出了 440 ~ 600 °C 下不同方法制备的 LaOF 催化剂的 ODHE 性能评价结果以及 600 °C 下以石英砂代替催化剂样品的空白实验结果.从表 2 可以看出,实验条件下,气相反应对乙烯收率的贡献在 2 % 以下,可以忽略不计.在相同的反应温度下,采用添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的三方或四方 LaOF 较机械研磨法和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的同一晶相样品具有较佳乙烯选择性,特别是比表面积较大的三方 LaOF(40.0 m<sup>2</sup>/g)在 440 °C 下即可获得 50.6 % 的乙烷转化率和 63.9 % 的乙烯选择性.相比之下,四方 LaOF 上 ODHE 反应的起燃温度较高,其原因可能与四方 LaOF 的比表面积较小和阴离子缺位较三方晶相低有关.对于阳离子价态不变的稀土(氟)氧化物催化剂上的 ODHE 反应,催化剂上的阴离子缺位对分子氧的吸附和活化是至关重要的<sup>[11]</sup>.从表 2 的数据还可看出,在相同的反应温度下,三方 LaOF 的乙烯选择性均高于同种方法制备的四方相样品,这一差异可能源于两种晶相 LaOF 的阴离子排列不同.三方和四方 LaOF 均为  $\text{CaF}_2$  的超结构<sup>[4,12,13]</sup>,但前者是严格按化学计量比组成的化合物, $\text{F}^-$  与  $\text{O}^{2-}$  离子沿立方晶胞对角线按三重对称性排列;后者的  $\text{F}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  组成可在一定范围内变化,其分子式可表示为  $\text{LaO}_n\text{F}_{3-2n}$  ( $0.7 < n < 1.0$ ), $\text{F}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  离子沿立方晶胞  $c$  轴按四重对称性排列,过量的  $\text{F}^-$  随机分布在立方晶胞的棱

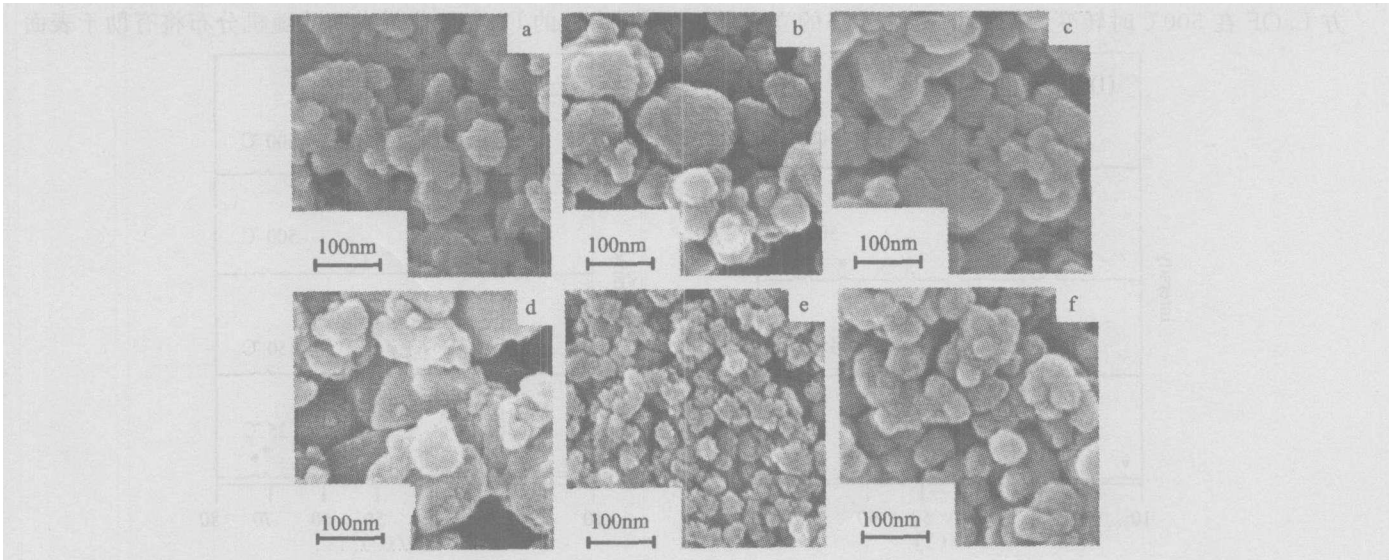


图 2 不同方法制备的 LaOF 催化剂的 SEM 照片  
(a)、(b) 机械研磨法; (c)、(d)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法; (e)、(f) 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法; (a)、(c)、(e) 三方 LaOF; (b)、(d)、(f) 四方 LaOF

Fig. 2 SEM photos of the LaOF catalysts prepared by different methods

表 2 LaOF 催化剂的 ODHE 性能  
Tab.2 ODHE performance of the LaOF catalysts

催化剂	温度/	转化率/ %		选择性/ %				产率/ %
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
空白(石英砂)	600	2.1	1.8	97.9	1.5	0	0.6	2.1
LaOF(R) <sup>a</sup>	460	58.4	99.5	56.2	9.1	19.8	14.9	32.8
	500	65.1	99.7	54.9	9.9	20.8	14.4	35.7
	550	66.0	99.8	55.0	10.9	21.3	12.8	36.3
	600	71.3	99.9	53.7	11.9	22.4	12.0	38.3
LaOF(T) <sup>a</sup>	500	66.1	99.9	54.2	11.6	22.1	12.1	35.8
	550	74.5	99.9	49.1	14.1	26.6	10.2	36.6
	600	74.1	99.9	51.4	12.8	24.9	10.9	38.1
LaOF(R) <sup>b</sup>	500	68.1	99.9	56.5	9.8	20.3	13.4	38.5
	550	70.9	99.9	55.4	10.9	21.1	12.6	39.3
	600	77.8	99.9	53.2	12.6	23.5	10.7	41.4
LaOF(T) <sup>b</sup>	600	No activity						
LaOF(R) <sup>c</sup>	440	50.6	98.9	63.9	4.1	15.2	16.8	32.3
	460	53.6	99.2	64.2	4.2	14.8	16.8	34.4
	500	58.6	99.4	63.3	5.8	17.3	13.6	37.1
	550	61.1	99.3	64.8	5.8	17.0	12.4	39.6
LaOF(T) <sup>c</sup>	600	69.4	99.7	61.3	7.8	20.3	10.6	42.5
	500	64.1	99.9	60.2	7.9	17.8	14.1	38.6
	550	71.1	99.8	57.4	9.7	20.7	12.2	40.8
	600	75.6	99.8	56.1	10.4	22.4	11.1	42.4

反应条件:原料气  $V(\text{C}_2\text{H}_6) \diamond V(\text{O}_2) = 2.0 \diamond 1.3$ , 流速 = 150 mL/min, 催化剂用量:0.050 mL, 空速 = 180 000 h<sup>-1</sup>, 反应开始后 30 min 进行数据采集和分析. a) 机械研磨法; b)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法; c) 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法.

上. 催化剂的高温 XRD 分析结果表明(图 3), 当样品从室温升至 600 时, 四方 LaOF 晶相维持不变. 而三方 LaOF 在 500 时转变为阴离子随机分布的立方晶

相( $d = 3.32, 2.88, 2.04, 1.74$ ; 对应 PDF 卡片为 77-0204), 这些结果与 Petzel<sup>[5]</sup>等先前的研究报道是一致的. 惰性的 F<sup>-</sup> 在催化剂表面的随机分布将有助于表面

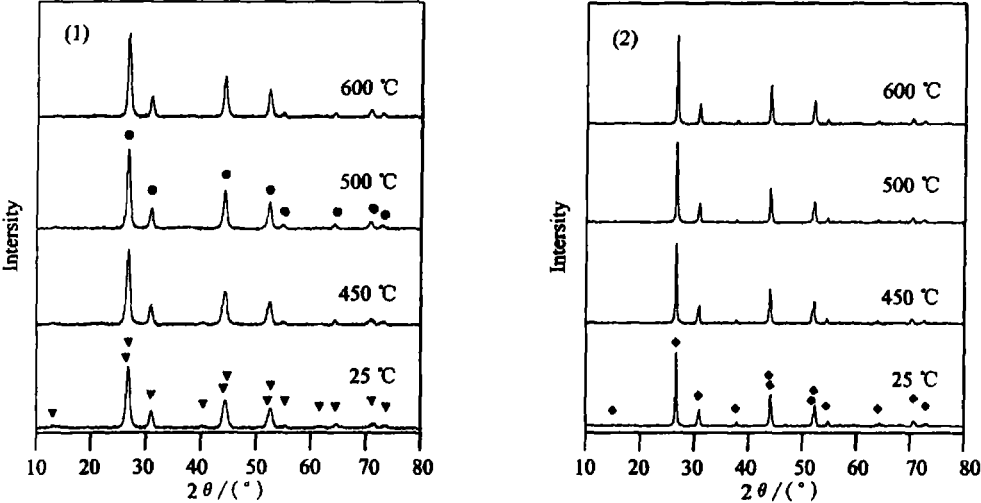


图 3 采用添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的(1)三方 LaOF 和(2)四方 LaOF 在不同温度下的 XRD 图  
( ) 三方 LaOF; ( ) 四方 LaOF; ( ) 立方 LaOF

Fig.3 XRD patterns measured at different temperature for the LaOF catalysts prepared by precipitation of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  solution with an aqueous solution of  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$  mixture

活性物种间的相互隔离,进而改善反应的选择性。普通  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制备的四方  $\text{LaOF}$  在低于 600 °C 时几乎没有 ODHE 活性可能与其比表面积较低且表面的  $\text{F}^-$  相对含量较高等因素有关。

### 3 结 论

采用机械研磨法、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法和添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法均可以制得三方和四方纳米  $\text{LaOF}$ ,其中添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  沉淀法制得的三方纳米  $\text{LaOF}$  颗粒较小(20 ~ 30 nm),分布也较均匀,具有较佳的低温 ODHE 反应性能,在 440 °C 时即可获得 50.6 % 的乙烷转化率和 63.9 % 的乙烯选择性。

### 参考文献:

- [1] DE Mello Donegac,Dirksen GJ,Folkerts HF,et al. The vibronic spectroscopy and luminescence concentration quenching of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion in  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOF}$  and  $\text{LiYF}_4$  [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56: 267 - 276.
- [2] Fergus J W,Chen H P. Structure and conductivity of tetragonal and rhombohedral lanthanum oxyfluoride compounds [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 4696 - 4704.
- [3] Chao Z S,Zhou X P,Wan H L,et al. Methane oxidative coupling on  $\text{BaF}_2/\text{LaOF}$  catalyst [J]. Appl. Catal. A: Gen., 1995, 130: 127 - 133.
- [4] Zachariasen W H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XIV. oxyfluorides XOF [J]. Acta. Cryst., 1951, 4: 231 - 236.
- [5] Petzel T,Marx V,Hormann B. Thermodynamics of the rhombohedral-cubic phase transition of ROF with R Y,La,Pr,Nd,Sm,Er [J]. J. Alloys Comp., 1993, 200: 27 - 31.
- [6] Wang C Z,Xu X G,Man H Y,et al. Thermodynamic properties of lanthanum aluminate,  $\text{LaAlO}_3$  [J]. Inorg. Chim. Acta, 1987, 140: 181 - 182.
- [7] Lee J,Zhang Q,Saito F. Mechanochemical synthesis of lanthanum oxyfluoride by grinding lanthanum oxide with poly(vinylidene fluoride) [J]. Ind. Eng. & Chem. Res., 2001, 40: 4785 - 4788.
- [8] Lee J,Zhang Q,Saito F. Mechanochemical synthesis of lanthanum oxyfluoride from lanthanum oxide and lanthanum fluoride [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(4): 863 - 865.
- [9] 袁艳萍,翁维正,李建梅,等. 乙烷氧化脱氢制乙烯纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂的研究 [J]. 厦门大学学报:自然科学版, 2003, 42: 208 - 212.
- [10] 易宪武,黄春辉,王慰,等. 钪 稀土元素 [M]. 北京:科学出版社, 1992: 220 - 223.
- [11] Voskresenskaya E N,Roguleva V G,Anshits A G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling [J]. Catal. Rev. Sci. Eng., 1995, 37: 101 - 143.
- [12] Niihara K,Yajima S. Study of rare earth oxyfluorides in the high-temperature region [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1972, 45: 20 - 23.
- [13] Wells A F. Structural Inorganic Chemistry [M]. 5th ed. NY:Oxford University Press, 1984: 482.

## Synthesis of Nanoscale LaOF Using Precipitation Methods and Its Catalytic Performance for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

DING Juan, WENG Wei-zheng\*, JING Xiao-lian, WAN Hui-lin\*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Nanoscale rhombohedral and tetragonal  $\text{LaOF}$  were prepared by precipitation of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  solution with an aqueous solution of  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F}$  or  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F} / \text{H}_2\text{O}_2$  mixture, as well as by grinding a mixture of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and poly(vinylidene fluoride), aiming at improving the low temperature catalytic performance of  $\text{LaOF}$  for oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE) to ethylene. The crystal phase, surface composition, particle size and surface area of these  $\text{LaOF}$  samples were characterized by XRD, XPS, SEM and BET techniques, and the catalytic performance of the nanoscale  $\text{LaOF}$  for ODHE to ethylene was studied at the temperature from 440 to 600 °C. The results showed that rhombohedral  $\text{LaOF}$  with particle size between 20 ~ 30 nm and specific surface area of 40  $\text{m}^2/\text{g}$  could be synthesized by precipitation of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  solution with an aqueous solution of  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{F} / \text{H}_2\text{O}_2$  mixture, followed by calcination at 650 °C. This catalyst was demonstrated to have better performance at the temperature below 500 °C for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene than the  $\text{LaOF}$  samples prepared by the other two methods.  $\text{C}_2\text{H}_6$  conversion of 50.6 % with  $\text{C}_2\text{H}_4$  selectivity of 63.9 % was achieved at 440 °C.

**Key words:** nanoscale  $\text{LaOF}$ ; precipitation method;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; oxidative dehydrogenation;  $\text{C}_2\text{H}_4$